

KH



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|--|-----------|---|
| <p>(51) 国際特許分類6 C07C 53/21, 51/235</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO99/62859</p> <p>(43) 国際公開日 1999年12月9日(09.12.99)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02679</p> <p>(22) 国際出願日 1999年5月20日(20.05.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/154507 1998年6月3日(03.06.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 市原一義(ICHIHARA, Kazuyoshi)(JP/JP) 青山博一(AOYAMA, Hirokazu)(JP/JP) 〒566-0044 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)</p> | | <p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> |
| <p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FLUOROALKYLCARBOXYLIC ACID</p> <p>(54) 発明の名称 フルオロアルキルカルボン酸の製造方法</p> <p>(57) Abstract A process for producing a fluoroalkylcarboxylic acid represented by the general formula $R_f\text{COOH}$ (wherein R_f represents C_{1-16} fluoroalkyl), characterized by oxidizing a fluoroalkyl alcohol represented by the general formula $R_f\text{CH}_2\text{OH}$ (wherein R_f is the same as the above) with nitric acid. By the process, a fluoroalkylcarboxylic acid can be highly selectively produced at a low cost.</p> | | |

(57)要約

本発明は、一般式 $RfCH_2OH$ (式中、 Rf は炭素数 1 ~ 16 のフルオロアルキル基を示す) で表されるフルオロアルキルアルコールを硝酸により酸化することの特徴とする一般式 $RfCOOH$ (式中、 Rf は前記と同様) で表されるフルオロアルキルカルボン酸の製造方法である。

本発明の方法によれば、安価に、フルオロアルキルカルボン酸を高い選択率で製造することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|---------|----|----------------|----|------------|
| AE | アラブ首長国連邦 | DM | ドミニカ | KZ | カザフスタン | RU | ロシア |
| AL | アルバニア | EE | エストニア | LC | セントルシア | SD | スーダン |
| AM | アルメニア | ES | スペイン | LI | リヒテンシュタイン | SE | スウェーデン |
| AT | オーストリア | FI | フィンランド | LK | スリ・ランカ | SG | シンガポール |
| AU | オーストラリア | FR | フランス | LR | リベリア | SI | スロヴェニア |
| AZ | アゼルバイジャン | GA | ガボン | LS | レソト | SK | スロヴァキア |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB | 英国 | LT | リトアニア | SL | シエラ・レオネ |
| BB | バルバドス | GD | グレナダ | LU | ルクセンブルグ | SN | セネガル |
| BE | ベルギー | GE | グルジア | LV | ラトヴィア | SZ | スワジランド |
| BF | ブルキナ・ファソ | GH | ガーナ | MA | モロッコ | TD | チャード |
| BG | ブルガリア | GM | ガンビア | MC | モナコ | TG | トーゴ |
| BJ | ベナン | GN | ギニア | MD | モルドヴァ | TJ | タジキスタン |
| BR | ブラジル | GW | ギニア・ビサウ | MG | マダガスカル | TZ | タンザニア |
| BY | ベラルーシ | GR | ギリシャ | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア | TM | トルクメニスタン |
| CA | カナダ | HR | クロアチア | | 共和国 | TR | トルコ |
| CF | 中央アフリカ | HU | ハンガリー | ML | マリ | TT | トリニダード・トバゴ |
| CG | コンゴ | ID | インドネシア | MN | モンゴル | UA | ウクライナ |
| CH | スイス | IE | アイルランド | MR | モーリタニア | UG | ウガンダ |
| CI | コートジボワール | IL | イスラエル | MW | マラウイ | US | 米国 |
| CM | カメルーン | IN | インド | MX | メキシコ | UZ | ウズベキスタン |
| CN | 中国 | IS | アイスランド | NE | ニジェール | VN | ヴェトナム |
| CR | コスタ・リカ | IT | イタリア | NL | オランダ | YU | ユーゴスラビア |
| CU | キューバ | JP | 日本 | NO | ノルウェー | ZA | 南アフリカ共和国 |
| CY | キプロス | KE | ケニア | NZ | ニュージーランド | ZW | ジンバブエ |
| CZ | チェッコ | KG | キルギスタン | | | | |
| DE | ドイツ | KP | 北朝鮮 | PL | ポーランド | | |
| DK | デンマーク | KR | 韓国 | PT | ポルトガル | | |
| | | | | RO | ルーマニア | | |

明 細 書

フルオロアルキルカルボン酸の製造方法

技 術 分 野

本発明は、界面活性剤、医・農薬等の原料として産業
5 上有用な化合物であるフルオロアルキルカルボン酸の製造方法に関する。

背 景 技 術

従来、カルボン酸を合成する方法は数多く検討されており、有機合成化学における重要な反応技術の一つである。
10 る。例えば、アルコール、アルデヒド等を酸化する場合
には、固体触媒を用いる酸素酸化反応、クロム酸、過マンガン酸カリウム、硝酸等の化学酸化剤による酸化反応、
液相自動酸化反応等が知られている。しかしながら、これらには、固体触媒が高価であること、選択的にカルボ
15 ン酸に変換することが困難となる場合があること、化学酸化剤に毒性がある場合が多いこと等の問題がある。

また、フルオロアルキルアルコールを対応するフルオ
ロアルキルカルボン酸に比較的良い収率で酸化するには、
重クロム酸カリウム／硫酸 (T. Hudlicky et al., J. F
20 luorine Chem., (1992), 59(1), 9-14.)、過マンガン酸
カリウム (I. Lehms et al., DD 268685)、二酸化窒素
(R. M. Scribner, J. Org. Chem., (1964), 29巻, 279

-283. または *ibid.*, (1964), 29 巻, 284-286.) 等の化学酸化剤を用いる方法、有機または無機酸銅塩触媒／アルカリ／酸素等を用いる方法 (I. P. Skibida et al., WO 93/12059) 等が知られている。しかしながら、クロム酸
5 や過マンガン酸カリウムを用いる方法は、反応後の廃棄物処理の問題がある。二酸化窒素を用いる方法は、反応に二酸化窒素を 2 当量仕込み、反応時間に 10 時間以上要する問題がある。また、二酸化窒素の仕込量を増やしたり、反応温度を上昇させると、副生成物量が増大する。
10 銅塩触媒／アルカリ／酸素酸化法はカルボン酸の選択率が低いことや、反応終了時に、触媒、溶媒等の除去等の分離精製に問題を有する。

また、硝酸を用いてフルオロアルキルアルコールを対応するフルオロアルキルカルボン酸に酸化する方法には、
15 D. R. Bear, *Ind. Eng. Chem.*, (1959), 51 巻, 829-830. および Y. Desirant, *Bull. Sci. acad. roy. Belg.*, (1929), 15 巻, 966-982. などが知られている。Desirant の報告によると、硝酸をアルコールに対して約 2.5 当量必要とし、還流下、反応完結に 2.5 日要することなど
20 の問題点を有する。酸素を反応中に導入することにより、反応基質に対して硝酸仕込量を化学量論量以下とする例は、炭化水素系の硝酸酸化では公知であるが (John

W. Ager, Jr. DE 2116212)、フルオロアルキルアルコールを硝酸酸化する場合は、知られていない。

発 明 の 開 示

5 本発明の主な目的は、従来の製造方法の欠点を解消し、安価に、フルオロアルキルカルボン酸を高い選択率で製造する方法を提供することにある。

本発明者らは、従来技術における上記の如き問題点に鑑みて研究を重ねた結果、酸化剤として硝酸を用いてフルオロアルキルアルコールを酸化することにより、フル
10 オロアルキルカルボン酸が高転化率でかつ高選択率で製造されることを見出した。

すなわち、本発明は、下記に示すとおりのフルオロアルキルカルボン酸の製造方法を提供するものである。

1. 一般式 R_fCH_2OH (式中、 R_f は炭素数 1 ~ 16
15 のフルオロアルキル基を示す) で表されるフルオロアルキルアルコールを硝酸により酸化することを特徴とする一般式 R_fCOOH (式中、 R_f は前記と同様) で表されるフルオロアルキルカルボン酸の製造方法。

2. 金属触媒の存在下で酸化することを特徴とする上
20 記項 1 に記載の方法。

3. 金属触媒が、鉄、ニッケル、銅およびバナジウムからなる群より選択される少なくとも 1 種の金属、該金

属の酸化物または該金属の塩である上記項 2 に記載の方法。

4. 一般式 R_fCOOH (式中、 R_f は前記と同様) で表されるフルオロアルキルカルボン酸を、反応開始時に
5 反応系内に存在させることを特徴とする上記項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

5. 反応途中に、反応系内に酸素を仕込むことを特徴とする上記項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

6. 反応系内に酸素を仕込み、硝酸の仕込量を、一般
10 式 R_fCH_2OH (式中、 R_f は前記と同様) で表されるフルオロアルキルアルコールに対する化学量論量以下にすることを特徴とする上記項 5 に記載の方法。

本発明は、フルオロアルキルアルコールを硝酸で酸化せしめ、対応するフルオロアルキルカルボン酸を得る方法
15 法である。

本発明で用いるフルオロアルキルアルコールは、一般式 R_fCH_2OH (式中、 R_f は炭素数 1 ~ 16 のフルオロアルキル基を示す) で表される。より具体的には、 $H(CF_2)_nCH_2OH$ または $F(CF_2)_nCH_2OH$ で表
20 されるものであり、ここで n は 1 ~ 16 である。好ましいものは、 $H(CF_2)_nCH_2OH$ で表されるもののうち、 n が 2、4、6、8、10、12、14、16 のもので

あり、 $F(CF_2)_nCH_2OH$ で表されるもののうち、 n が 1 ～ 3 のものである。

本発明で用いる硝酸の濃度は、5 % 以上であり、好ましくは 30 ～ 70 % である。

- 5 原料のフルオロアルキルアルコールに対する硝酸の仕込みモル比は、化学量論量以下である 2 以下でよく、通常 0.1 ～ 2、好ましくは 0.3 ～ 1 である。

また、原料アルコールに対する硝酸の仕込みモル比は、原料アルコールの種類によって異なる。原料のフルオロ
10 アルキルアルコールのフルオロアルキル基が長鎖になるほど、硝酸の仕込みモル比を大きくするのが好ましい。

本発明で使用する金属触媒としては、鉄、ニッケル、銅、バナジウムなどの金属、該金属の酸化物および該金属の塩が好ましい。それらのうち、銅粉、塩化鉄(II)、
15 塩化鉄(III)、塩化ニッケル、塩化銅、バナジウム酸アンモニウム、酸化バナジウム(V)を使用するのが、より好ましい。

金属触媒の仕込み重量比は、原料アルコールに対して、通常 0.000001 以上であり、0.00001 ～ 0.
20 1 が好ましい。金属触媒の仕込み量を増やすと、反応圧力と反応温度を低減させることが可能となるが、金属触媒が多すぎると反応で生成したフルオロアルキルカルボ

ン酸が金属塩となってしまう、分離操作に影響する場合がある。

反応温度は、通常 80 ～ 200 °C であり、好ましくは 100 ～ 150 °C である。

- 5 反応圧力は、反応終了までに、最大 2.5 MPa（ゲージ圧力）まで上昇するので、反応器の価格等を考慮した場合、反応圧力を制御して反応を進行させるのが好ましい。反応圧力を制御する方法は、酸素を仕込む方法で反応圧力を 0.4 ～ 1.0 MPa（ゲージ圧力）に調節
10 して反応を進行させることが好ましい。

- 反応系内へ酸素を仕込むことにより、フルオロアルキルアルコールに対する硝酸の仕込みモル比を低減させることができるとともに、反応圧力の調節に役立つ。また、反応中は窒素酸化物の除害が不要となる。酸素の仕込み
15 方法は、反応中に随時仕込んでいく方法が好ましい。

酸素の仕込みは、原料フルオロアルキルアルコールの転化率が 100 % に達するまで継続される。酸素の必要量は、原料フルオロアルキルアルコールに対するモル比で 0.7 ～ 0.9 となる。

- 20 酸素による圧力調節では、反応せしめるフルオロアルキルアルコールのフルオロアルキル基が長鎖であるほど、設定すべき反応圧力値を大きくするのが好ましい。

フルオロアルキルカルボン酸を反応前に予め仕込んで反応開始時に反応系内に存在させることにより、反応圧力設定値を低減させることが可能である。フルオロアルキルカルボン酸の添加量は、フルオロアルキルアルコールに対するモル比で 0.01 ~ 2 が好ましく、0.1 ~ 1 がより好ましい。

反応時間は、通常 10 ~ 20 時間程度である。反応時間は、設定した反応圧力が高いほど短縮することができる。また、フルオロアルキルカルボン酸および／または金属塩触媒を存在させると、4 ~ 8 時間に短縮することができる。

反応終了時に、窒素酸化物は、乾式法、湿式法等の公知の除害方法で処理できる。

一般式 R_fCOOH で表されるフルオロアルキルカルボン酸のうち、 R_f が炭素数 4 以上のフルオロアルキル基であるフルオロアルキルカルボン酸が生成した場合、反応終了時に、反応混合物は二層に分液する。上層は硝酸層であり、フルオロアルキルカルボン酸は専ら下層に濃縮して存在する。

本発明の目的物であるフルオロアルキルカルボン酸は、公知の方法で分離、精製することができる。例えば、抽出、蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の方法

を用い得る。

本発明によれば、従来の製造方法の欠点を解消し、安価に、フルオロアルキルカルボン酸を高い選択率で製造することができる。

5 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を実施例によりさらに詳述する。

実施例 1（反応圧力を酸素で調整する場合）

1 0 0 0 m l ガラス製耐圧容器、フッ素樹脂製上蓋、
攪拌翼、温度計保護管、フッ素樹脂製差込管、圧力計、
10 安全弁および酸素ボンベからの仕込み配管を有するオー、
トクレーブに、 $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ （664.00 g、
2.00 mol）、55%硝酸（114.55 g、1.
00 mol）および $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （0.0066
g）を予め仕込んだ。攪拌しながら加熱すると、反応圧
15 力が上昇し始めた。加熱開始から3.1時間後、反応温
度が125℃で、反応圧力は0.6 MPa（ゲージ圧力、
以下同様）に達した。この時点から、気相部に酸素を一
回当たり0.35 g（11.00 mmol）ずつ仕込み、
反応圧力を0.6 MPaに制御した。加熱開始から6.
20 5時間後、原料フルオロアルキルアルコールの消失をガ
スクロマトグラフィーで確認した後、反応終了とした
[$\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 転化率 100.0 g.c.%（ガス

クロマトグラフィー%、以下同様)、 $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$ 選択率 100.0 g.c.%]。反応終了までに、気相部に仕込まれた酸素量は 46.72 g (1.46 mol) であった。この後、さらに酸素を仕込み続け、残存した窒素酸化物を硝酸に変換した後、残圧を解放した。反応混合物は二層に分液するので、攪拌停止後、下層に濃縮した粗カルボン酸 [$\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$] 765.78 g を分液操作から得た。この粗カルボン酸を、減圧下、精留することによって、高純度 (99 g.c.% 以上) のカルボン酸 [$\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$] 499.75 g が単離収率 65.26 mol% で得られた。

実施例 2 (フルオロアルキル基の鎖長が大きな場合)

実施例 1 で用いたオートクレーブに、 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$ (500.00 g、1.16 mol)、55% 硝酸 (132.87 g、1.16 mol) および $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0.0050 g) を予め仕込んだ。実施例 1 と同様に攪拌しながら加熱すると、3.8 時間後に、反応温度が 125 °C で、反応圧力は 0.8 MPa に達した。この時点から、実施例 1 と同様に気相部に酸素を仕込み、反応圧力を 0.8 MPa に制御した。加熱開始から 7.0 時間後、原料フルオロアルキルアルコールの消失をガスクロマトグラフィーで確認した後、反応終了と

した $[H(CF_2)_8CH_2OH]$ 転化率 100.0 g.c. %、
 $H(CF_2)_8COOH$ 選択率 99.6 g.c. %]。この後、
実施例 1 と同様の操作を実施し、下層に濃縮した粗カル
ボン酸 $[H(CF_2)_8COOH]$ 651.93 g を、分
5 液操作から得た。この粗カルボン酸を、減圧下、精留す
ることによって、高純度 (96 g.c. % 以上) のカルボン
酸 $[H(CF_2)_8COOH]$ 475.13 g が単離収率
72.88 mol % で得られた。

実施例 3 (フルオロアルキルカルボン酸を反応前に添加
10 する場合)

実施例 1 で用いたオートクレーブに、 $H(CF_2)_8CH_2OH$ (518.40 g、1.20 mol)、 $H(CF_2)_8COOH$ (269.60 g、0.60 mol)、5
5 % 硝酸 (137.45 g、1.20 mol) および $FeCl_2 \cdot nH_2O$ (0.0079 g) を予め仕込んだ。
15 実施例 1 と同様に攪拌しながら加熱すると、2.6 時間
後に、反応温度が 125 °C で、反応圧力は 0.6 MPa
に達した。この時点から、実施例 1 と同様に気相部に酸素
素を仕込み、反応圧力を 0.6 MPa に制御した。加熱
20 開始から 5.4 時間後、原料フルオロアルキルアルコー
ルの消失をガスクロマトグラフィーで確認した後、反応
終了とした $[H(CF_2)_8CH_2OH]$ 転化率 100.0 g.

c. %、 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOH}$ 選択率 99.6 g.c. %]。

実施例 1 と同様の操作を実施し、下層に濃縮した粗カルボン酸 $[\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOH}]$ 835.36 g を、分液操作から得た。この粗カルボン酸を、減圧下、精留することによって、高純度 (96 g.c. % 以上) のカルボン酸 $[\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOH}]$ 586.04 g が単離収率 72.19 mol % で得られた。仕込んだ $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOH}$ を除くと、本実施例で製造された $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOH}$ は 392.85 g であった。

10 実施例 4 (硝酸層と二層分液しない場合)

実施例 1 で用いたオートクレーブに、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (200.00 g、2.00 mol)、55 % 硝酸 (114.55 g、1.00 mol) および $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0.0020 g) を予め仕込んだ。実施例 1 と同様に攪拌しながら加熱すると、3.0 時間後に、反応温度が 125 °C で、反応圧力は 0.75 MPa に達した。この時点から、実施例 1 と同様に気相部に酸素を仕込み、反応圧力を 0.75 MPa に制御した。反応開始から 6.0 時間後、原料フルオロアルキルアルコールの消失をガスクロマトグラフィーで確認した後、反応終了とした [$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 転化率 100.0 g.c. %、 CF_3COOH 選択率 98.5 g.c. % 以上]。この後、実施例 1 と同

様の処理を実施したところ、 CF_3COOH の硝酸水溶液
(361.18 g、物質収支99.43 mass%) が得られた。

5

10

15

20

請 求 の 範 囲

1. 一般式 $R_f C H_2 O H$ (式中、 R_f は炭素数 1 ~ 16 のフルオロアルキル基を示す) で表されるフルオロアルキルアルコールを硝酸により酸化することを特徴とする一般式 $R_f C O O H$ (式中、 R_f は前記と同様) で表されるフルオロアルキルカルボン酸の製造方法。
2. 金属触媒の存在下で酸化することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。
3. 金属触媒が、鉄、ニッケル、銅およびバナジウムからなる群より選択される少なくとも 1 種の金属、該金属の酸化物または該金属の塩である請求項 2 に記載の方法。
4. 一般式 $R_f C O O H$ (式中、 R_f は前記と同様) で表されるフルオロアルキルカルボン酸を、反応開始時に反応系内に存在させることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。
5. 反応途中に、反応系内に酸素を仕込むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。
6. 反応系内に酸素を仕込み、硝酸の仕込量を、一般式 $R_f C H_2 O H$ (式中、 R_f は前記と同様) で表されるフルオロアルキルアルコールに対する化学量論量以下にすることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/02679

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C07C53/21, 51/235

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C07C53/21, 51/235

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN), BEILSTEIN (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---------------|--|-----------------------|
| X; Y; A | US, 2559629, A (E. I. du Pont de Nemours & Company), 10 July, 1951 (10. 07. 51), Example VII (Family: none) | 1; 2-4; 5, 6 |
| Y | JP, 5-78277, A (Japan Energy Corp.), 30 March, 1993 (30. 03. 93), Claims 1 to 3 ; Par. Nos. [0008], [0009] (Family: none) | 2-4 |
| Y | JP, 6-256254, A (Japan Energy Corp.), 13 September, 1994 (13. 09. 94), Claim 1 ; Par. No. [0011] (Family: none) | 2-4 |
| A | JP, 10-502049, A (Skibida Irina Petrovna), 24 February, 1998 (24. 02. 98), Claim 1 & WO, 93/12059, A1 & EP, 635468, A1 & US, 5495034, A | 1-6 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
15 June, 1999 (15. 06. 99)

Date of mailing of the international search report
29 June, 1999 (29. 06. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02679

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP, 61-293948, A (Hoechst AG.), 24 December, 1986 (24. 12. 86), Claim 1 & EP, 206054, A2 & DE, 3522032, A1 & HU, 44476, A & CA, 1268187, A1 & US, 4976893, A | 1-6 |
| A | US, 2557282, A (E. I. du Pont de Nemours & Company), 19 June, 1951 (19. 06. 51), Column 5, line 48 to column 6, line 67 (Family: none) | 1-6 |